



CONFÉDÉRATION SUISSE

OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑪ CH 654 318 A5

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

⑤① Int. Cl. 4: C 08 F 259/08
C 08 J 5/20
C 25 B 13/08
B 01 J 39/20

⑫ FASCICULE DU BREVET A5

⑲ Numéro de la demande: 723/81

⑦③ Titulaire(s):
ICI Australia Limited, Melbourne/Victoria (AU)

⑳ Date de dépôt: 04.02.1981

⑦② Inventeur(s):
Molinski, Tadeusz Franciszek,
Collingwood/Victoria (AU)
Markus, Michael Vojtech, East Malvern/Victoria
(AU)

㉑ Brevet délivré le: 14.02.1986

④⑤ Fascicule du brevet
publié le: 14.02.1986

⑦④ Mandataire:
Pierre Ardin & Cie, Genève

⑤④ Résine échangeuse de cations.

⑤⑦ La résine échangeuse de cations comprend un substrat constitutif polymère d'hydrocarbure perhalogéné contenant du fluor, auquel sont fixées des chaînes latérales actives contenant des groupes acide dicarboxylique ou des dérivés de ces derniers.

Elle est utilisée pour la fabrication de membranes à perméabilité sélective destinées à être employées dans des cellules d'électrolyse.

REVENDECATIONS

1. Résine échangeuse de cations comprenant un substrat squelettique perhalogéné de polyoléfine contenant du fluor et greffé sur lui, au moins une chaîne latérale comprenant un copolymère d'un monomère de liaison vinylique contenant des groupes non échangeurs d'ions et un monomère actif choisi parmi des acides dicarboxyliques non saturés, caractérisée en ce que la chaîne latérale est reliée au substrat par un radical du monomère de liaison vinylique et en ce que la proportion de groupes acides dicarboxyliques actifs dans la chaîne latérale par rapport aux groupes de liaison est de 1:1 à 1:20.

2. Résine échangeuse de cations selon la revendication 1, caractérisée en ce que le rapport molaire des groupes acides dicarboxyliques actifs par rapport aux groupes vinylics de liaison dans la chaîne latérale est de l'ordre de 1:1 à 1:3.

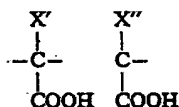
3. Résine échangeuse de cations selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que le substrat est de polyoléfine perfluorée.

4. Résine échangeuse de cations selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le substrat de polyoléfine est du poly(tétrafluoroéthylène).

5. Résine échangeuse de cations selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que le substrat de polyoléfine contient également du chlore.

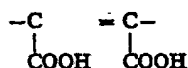
6. Résine échangeuse de cations selon l'une des revendications 1, 2 ou 5, caractérisée en ce que le substrat de polyoléfine est un homopolymère du chlorotrifluoroéthylène.

7. Résine échangeuse de cations selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le groupe acide dicarboxylique est de formule générale:



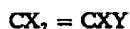
dans laquelle X' et X'' sont choisis indépendamment parmi les groupes consistant en hydrogène, fluor, chlore, un groupe alkyle et un groupe alkyle halogéné.

8. Résine échangeuse de cations selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le groupe acide dicarboxylique est de formule:



9. Résine échangeuse de cations selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que le groupe de liaison est un groupe dérivé d'un monomère vinylic aliphatique.

10. Résine échangeuse de cations selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que le groupe de liaison est un groupe dérivé d'un monomère choisi dans le groupe de monomères de formule générale:

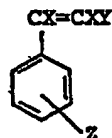


dans lequel X est de l'hydrogène ou du fluor et Y est de l'hydrogène, du fluor ou du chlore.

11. Résine échangeuse de cations selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que le groupe de liaison correspond à un radical de tétrafluoroéthylène.

12. Résine échangeuse de cations selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que le groupe de liaison correspond à un motif monomère vinylic aromatique.

13. Résine échangeuse de cations selon l'une des revendications 1 à 8 ou 12, caractérisée en ce que le groupe de liaison correspond à un motif monomère choisi dans le groupe de formule générale:



dans lequel X est de l'hydrogène ou du fluor, Y est du fluor ou du chlore, Z est de l'hydrogène, alkyle, alkényle, alkyle halogéné ou un groupe alkényle halogéné.

14. Procédé pour la préparation d'une résine échangeuse de cations selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on soumet un polymère perhalogéné, y compris un substrat squelettique comprenant une polyoléfine contenant du fluor perhalogéné, à une polymérisation par greffage induit sous radiations en présence d'un mélange de monomère actif choisi parmi les acides dicarboxyliques non saturés ou leurs précurseurs ayant des groupes fonctionnels qui peuvent être convertis en acides dicarboxyliques et un monomère vinylic ne contenant pas de groupe échangeur d'ions, et dans lesquels le rapport molaire du monomère vinylic par rapport au monomère actif est de l'ordre de 20:1 à 1:9, et qu'on convertit l'un desdits groupe précurseurs fonctionnels en groupe acide dicarboxylique actif.

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que le rapport molaire du monomère vinylic par rapport au monomère actif est de l'ordre de 4:1 à 1:2.

16. Procédé selon l'une des revendications 14 ou 15, caractérisé en ce que le rapport molaire des monomères dans le mélange de monomères est de l'ordre de 1,1:1,0 à 1,0:1,1.

17. Procédé selon l'une des revendications 14 à 16, caractérisé en ce que le substrat et le mélange de monomères sont tels qu'ils supportent d'être exposés ensemble à une irradiation par n'importe quelle forme de radiation par rayons Y, rayons X et rayonnement électronique.

18. Procédé selon l'une des revendications 14 à 17, caractérisé en ce que le substrat contenant du fluor perhalogéné est perfluoré.

19. Procédé selon l'une des revendications 15 à 17, caractérisé en ce que le substrat contenant du fluor perhalogéné contient encore du chlore.

20. Procédé selon l'une des revendications 15 à 19, caractérisé en ce que le substrat squelettique de polyoléfine contenant du fluor perhalogéné comprend un mélange de monomères dissous dans un solvant capable de le gonfler.

L'invention se rapporte à une résine échangeuse de cations, à sa préparation et à son utilisation; elle concerne en particulier des matériaux échangeurs de cations utilisables comme membranes à perméabilité sélective dans des cellules électrolytiques du genre de celles qui sont utilisées dans la fabrication des solutions d'hydroxydes de métaux alcalins et du chlore.

Les solutions d'hydroxydes de métaux alcalins sont généralement fabriquées dans des cellules au mercure ou des cellules à diaphragmes. Les cellules au mercure ont l'avantage de produire des solutions concentrées d'hydroxydes de métaux alcalins, mais donnent lieu à des difficultés consécutives à l'élimination des effluents renfermant du mercure. D'autre part, les cellules à diaphragmes, dans lesquelles les anodes et les cathodes sont séparées par des diaphragmes poreux permettant le passage des ions positifs et négatifs et de l'électrolyte, ne présentent pas les inconvénients précités dus aux effluents, mais ont par contre les inconvénients suivants:

1) il se forme des solutions relativement diluées et impures d'hydroxydes de métaux alcalins, ce qui entraîne des frais d'évaporation accrus;

2) il y a possibilité de production de gaz, à savoir d'hydrogène et de chlore, qui se trouvent mélangés.

On a cherché à remédier aux inconvénients des cellules à mercure et des cellules à diaphragmes, en utilisant des cellules dans lesquelles les anodes et les cathodes sont séparées par des membranes actives cationiques à perméabilité sélective; il s'agit de membranes qui sont sélectivement perméables, de manière à permettre le passage uniquement d'ions chargés positivement, et non le passage de la masse de l'électrolyte. Des membranes actives cationiques à perméabilité sélective convenant pour cette utilisation dans des cellules à chlore comprennent par exemple des membranes constituées par des matériaux organiques copolymères synthétiques renfermant des groupes échangeurs de cations, par exemple sulfonates, carboxylates et phosphonates.

On utilise en particulier des polymères fluorés synthétiques capables de supporter les conditions de la cellule durant de longues périodes, par exemple des membranes d'acide perfluorosulfonique fabriquées et vendues par E.I. Du Pont de Nemours & Co. sous la marque Nafion, et qui sont à base de copolymères hydrolysés d'hydrocarbures perfluorés (par exemple de polytétrafluoroéthylène) et d'éthers perfluorovinyles fluorosulfonés. De telles membranes sont décrites par exemple dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique N° 2636851, 3017338, 3496077, 3560568, 2967807, 3282875 et dans le brevet du Royaume-Uni N° 1184321.

Les sites actifs dans la structure moléculaire des résines entrant dans la constitution de ces membranes sont fournis par le composant étherperfluorovinyle fluorosulfoné. Ces sites sont présents sur des chaînes latérales fixées par une liaison éther à la structure constitutive de la résine.

De telles membranes présentent toutefois une durée d'emploi limitée à des concentrations caustiques élevées, en raison de l'absorption d'eau qui produit un gonflement et une dégradation de la membrane. Cette absorption d'eau est fonction du nombre et du type de sites actifs dans la structure moléculaire.

Les membranes pourraient être améliorées en remplaçant les sites actifs par des sites ayant de plus fortes capacités individuelles, par exemple par remplacement par des sites d'acide dicarboxylique qui doubleront la capacité des sites d'acide sulfonique.

La préparation des membranes échangeuses de cations renfermant des groupes d'acide dicarboxylique est décrite dans «Plasticheskie Massy», 1976, 1, p. 49. Il est prétendu, dans ce document, que ces membranes sont préparées par copolymérisation par greffage (*sic*), par exemple, d'un mélange d'acide maléique et de styrène avec un copolymère d'hexafluoropropylène et de fluorure de vinylidène, le copolymère obtenu fournissant la structure constitutive. La copolymérisation par greffage est effectuée par un initiateur du type à radical, tel que le peroxyde de benzoyle. Les conditions réactionnelles décrites indiqueraient qu'il se formerait plus vraisemblablement un réseau polymère d'interpénétration (IPPN) qu'une copolymérisation par greffage (telle que définie dans «Organic Chemistry of Synthetic High Polymers», par R.W. Lenz, Interscience Publishers, 1967, p. 251). Toutefois, même si une polymérisation par greffage se produit dans les conditions spécifiées, du fait que la réaction est amorcée par un radical, la structure moléculaire du squelette constitutif sur lequel a lieu le greffage doit contenir des atomes d'hydrogène ou des doubles liaisons.

Il est avantageux que la structure constitutive des résines échangeuses de cations destinées à être utilisées dans des membranes pour cellules électrolytiques, soit exempte d'atomes d'hydrogène et de doubles liaisons et soit complètement halogénée, c'est-à-dire perhalogénée, du fait qu'il s'agit là des résines les plus stables dans les conditions rigoureuses de fonctionnement d'une cellule électrolytique. Il n'a pas été possible jusqu'à présent de préparer des résines échangeuses d'ions cationiques, convenant pour une utilisation comme membranes, résines comprenant une structure constitutive d'un polymère d'hydrocarbure perhalogéné renfermant du fluor et, comme chaînes latérales actives, des chaînes contenant des groupes acides carboxyliques.

On a maintenant trouvé un procédé de préparation de résine dans lesquelles la structure constitutive perhalogénée ne renferme

aucun groupe actif, procédé consistant à fournir un substrat constitutif polymère sur lequel sont fixées des chaînes latérales actives contenant des groupes acides dicarboxyliques et/ou des dérivés de ces groupes. Jusqu'à présent, on ne connaissait pas de résines échangeuses d'ions présentant une structure de soutien d'un polymère d'hydrocarbure perhalogéné contenant du fluor et comportant des groupes acides dicarboxyliques qui constituent les sites d'échange actifs.

En conséquence, la résine échangeuse de cations selon l'invention comprend un substrat squelettique perhalogéné de polyoléfine contenant du fluor et greffé sur lui, au moins une chaîne latérale comprenant un copolymère d'un monomère de liaison vinylique contenant des groupes non échangeurs d'ion et un monomère actif choisi parmi des acides dicarboxyliques non saturés. Elle est caractérisée en ce que la chaîne latérale est reliée au substrat par un radical du monomère de liaison vinylique et en ce que la proportion de groupes acides dicarboxyliques actifs dans la chaîne latérale par rapport aux groupes de liaison est de 1:1 à 1:20.

De préférence, le rapport molaire des groupes actifs aux groupes vinyles se situe dans l'intervalle de 1:1 à 1:3.

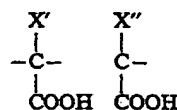
Dans le contexte de la description du substrat, on entend par inactif le fait que la structure du substrat polymère ne renferme aucun groupe échangeur d'ions. Cela offre l'avantage que le substrat possède les propriétés physiques désirées de stabilité et de faible absorption d'eau qui sont la particularité d'un homopolymère d'hydrocarbure non substitué contenant du fluor.

Par actif, dans le contexte de la description des chaînes latérales, on entend que les chaînes latérales renferment des groupes qui possèdent, ou peuvent être transformés en des groupes possédant des propriétés d'échange de cations, cela en se référant en particulier aux acides dicarboxyliques et à leurs dérivés.

Le substrat polymère perhalogéné peut être perfluoré ou partiellement fluoré. Le substrat préféré d'hydrocarbure contenant du fluor est un homopolymère ou un copolymère d'éthylène fluoré, notamment un homopolymère ou un copolymère de tétrafluoroéthylène ou de chlorotrifluoroéthylène.

Les chaînes latérales dans la structure moléculaire des résines de l'invention comprennent des groupes vinyliques actifs et de liaison.

Les groupes actifs sont ceux représentés par la formule générale:



dans laquelle X' et X'' peuvent être identiques ou différents et représentent l'hydrogène, le fluor, le chlore, un groupe alkyle, un groupe alkyle halogéné ou une double liaison.

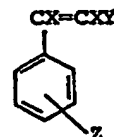
De tels groupes sont dérivés de monomères tels que des amides, des anhydrides, des acides, des esters et leurs sels.

Les groupes actifs sont de préférence dérivés de monomères tels que l'anhydride maléique, l'anhydride 1,2-difluoromaléique et l'acide acétylènedicarboxylique et leurs dérivés.

Les groupes de jonction utilisés dans les produits de l'invention sont ceux dérivés de monomères vinyliques aussi bien aliphatiques qu'aromatiques. Des monomères vinyliques aliphatiques appropriés sont, par exemple, ceux ayant la formule générale suivante:



cependant que des monomères aromatiques appropriés sont, par exemple, ceux ayant la formule générale suivante:



où, dans les monomères aliphatiques et aromatiques précités:

X est un hydrogène ou un fluor,

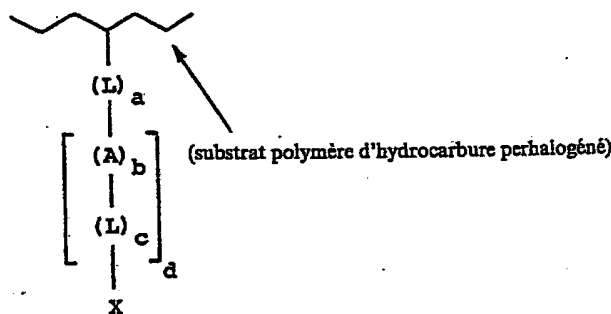
Y est un hydrogène, un fluor ou un chlore,

Z est un hydrogène, un groupe alkyle, alkène, alkyle halogéné ou alkène halogéné.

Les monomères préférés destinés à fournir les groupes de jonction sont le styrène et ses dérivés halogénés, tels que l' α,β,β -trifluorostyrène, le divinylbenzène et ses dérivés halogénés, tels que l' $\alpha,\beta,\beta,\alpha',\beta',\beta'$ -hexafluorodivinylbenzène, ainsi que l'éthylène et ses dérivés halogénés, tels que le tétrafluoroéthylène.

D'autres monomères vinyliques aromatiques appropriés sont analogues aux monomères précités présentant des atomes d'halogène et/ou des groupes fonctionnels, tels que des groupes sulfonates et monocarboxyliques, fixés au noyau aromatique.

Les structures moléculaires de l'un des types de chaînes latérales de résines selon l'invention peuvent être représentées schématiquement comme suit:



Lorsque L est un groupe vinyle de liaison,

A est un groupe actif,

X est un groupe se terminant par une chaîne polymère, ou un substrat polymère d'hydrocarbure fluoré,

a est égal à 1 ou plus,

b est égal à 1 ou plus,

c est égal à 0, 1 ou plus,

d est égal à 1 ou plus.

Il y a lieu de noter que cette représentation n'englobe pas toutes les configurations possibles de chaînes latérales des résines selon l'invention; par exemple, l'invention concernera également des chaînes latérales ayant des configurations ramifiées et/ou présentant une distribution ordonnée ou désordonnée de groupes de jonction et de groupes actifs et/ou présentant plus d'un type de groupes actifs et/ou plus d'un type de groupes de jonction. La particularité de toutes les chaînes latérales réside dans le fait qu'elles sont reliées au substrat par au moins l'un de leurs groupes vinyliques constituants.

Le groupe vinyle de jonction a pour fonction de fournir les moyens permettant que les groupes actifs puissent être reliés, par copolymérisation par greffage, au matériau polymère d'hydrocarbure perchalogéné contenant du fluor, matériau formant le substrat constitutif. On a trouvé que cette copolymérisation par greffage pouvait être effectuée par greffage par irradiation.

Ce nouveau procédé de copolymérisation par greffage par irradiation d'un groupe actif et d'un substrat comprenant un polymère d'hydrocarbure halogéné comportant un groupe de jonction est également applicable à des résines comprenant des substrats constitutifs d'hydrocarbures partiellement halogénés, à teneur en fluor. De tels substrats partiellement halogénés peuvent comprendre, de façon appropriée, des copolymères oléfine/oléfine fluorés, de préférence des copolymères éthylène/éthylène fluorés, et plus spécialement des copolymères de tétrafluoroéthylène et d'éthylène, ou de chlorotrifluoroéthylène et d'éthylène; un exemple de ce copolymère est le Halar, désignation commerciale d'un copolymère 1:1 de chlorotrifluoroéthylène et d'éthylène, fabriqué et vendu par Allied Chemical Corporation.

C'est ainsi qu'on a trouvé que, si un premier matériau monomère, d'où peut être dérivé un groupe actif d'acide dicarboxylique, et un second matériau monomère, capable d'être copolymérisé par greffage avec le groupe monomère actif et avec un polymère d'hydrocarbure contenant du fluor, sont soumis tous les trois à un processus de greffage par irradiation, le second matériau monomère se joindra au polymère et au premier monomère pour former une résine échangeuse de cations présentant un substrat constitutif polymère d'hydrocarbure contenant du fluor, avec chaînes latérales raccordées contenant des groupes d'acide carboxylique échangeurs d'ions.

En conséquence, l'invention a également pour objet un procédé de préparation d'une résine échangeuse de cations comprenant un substrat constitutif polymère d'hydrocarbure contenant du fluor, avec au moins une chaîne latérale active contenant au moins un groupe échangeur d'ions provenant d'un acide dicarboxylique ou d'un dérivé de celui-ci, caractérisé en ce qu'un mélange d'un matériau monomère vinylique et d'un matériau monomère actif, capable de fournir lesdits groupes échangeurs d'ions, est soumis à une irradiation en présence d'un matériau comprenant un substrat constitutif polymère d'hydrocarbure contenant du fluor, de façon qu'une partie dudit matériau monomère vinylique soit greffée sur ledit substrat et qu'une copolymérisation du matériau monomère vinylique et du matériau monomère actif s'effectue en vue de former un produit ayant au moins une chaîne latérale raccordée audit substrat.

Selon ce procédé, le matériau monomère vinylique et le matériau monomère actif sont mélangés dans des proportions telles que le rapport molaire des monomères présents se situe dans l'intervalle, respectivement, de 20:1 à 1:9. De préférence, le rapport molaire se situe dans l'intervalle de 4:1 à 1:2 et, plus avantageusement, en vue d'obtenir les résines préférées de l'invention, les matériaux monomères sont mélangés dans des proportions approximativement équimolaires (c'est-à-dire de l'ordre de 1,1:1,0 à 1,0:1,1).

Le mélange de matériaux monomères doit être sous forme liquide et, si nécessaire, on utilisera un solvant courant pour préparer une solution de ces matériaux. Habituellement, l'un des matériaux monomères formera lui-même la phase liquide assurant la mise en solution de l'autre matériau monomère. Suivant une variante avantageuse, le solvant utilisé est un solvant capable de pénétrer dans le matériau du substrat et de provoquer son gonflement, de sorte que la solution de monomères se trouve ainsi directement absorbée par le matériau du substrat. On utilise comme solvants appropriés, par exemple, le toluène et le xylène. Le matériau du substrat peut encore être soumis à un gonflement préalable en utilisant de tels solvants, avant l'addition des monomères, ce procédé présentant l'avantage d'employer des quantités minimales de solvant.

On peut mettre en œuvre l'une quelconque des méthodes connues de greffage par irradiation. Par exemple, le substrat et les matériaux monomères peuvent être soumis ensemble à une irradiation continue ou intermittente, ou bien le substrat peut être préirradié avant sa mise en contact avec les matériaux monomères. De préférence, le substrat et les matériaux monomères sont irradiés ensemble; le substrat, qui est une matière solide et qui peut se présenter sous la forme de fines particules ou d'une feuille ou d'un film, est immergé dans la phase liquide contenant les matériaux monomères mélangés, et le tout est soumis à une irradiation par des rayons γ ou des rayons X ou par faisceau électronique, de préférence par des rayons γ .

Il est essentiel que le matériau monomère de jonction et le matériau monomère actif soient tous deux présents durant le processus de greffage, de façon que les radicaux libres, formés par l'irradiation, puissent amorcer le greffage des groupes de jonction sur le substrat et, concurremment, la copolymérisation des matériaux monomères de jonction et actifs, afin de former les chaînes actives des résines. De préférence, le procédé par greffage est mis en œuvre en l'absence d'oxygène.

Dans le cas où un dérivé du monomère actif est employé dans le procédé par greffage, par exemple l'anhydride maléique, un traite-

ment chimique ultérieur est nécessaire pour amener le dérivé dicarboxylate sous la forme acide actif.

Les résines échangeuses de cations obtenues par le procédé susdit permettent de greffer des chaînes latérales contenant de l'acide dicarboxylique, sur un substrat constitutif polymère d'hydrocarbure contenant du fluor, substrat sur lequel d'autres chaînes latérales actives, par exemple des chaînes latérales contenant des groupes acide sulfonique ou acide monocarboxylique, sont déjà fixées. Par exemple, le procédé peut être appliqué au Nafion pour donner une résine échangeuse de cations présentant à la fois des chaînes latérales contenant un groupe sulfonate et des chaînes latérales contenant un groupe acide dicarboxylique.

Il est possible d'introduire d'autres groupes actifs dans les résines, telles que définies précédemment, et comprenant un substrat, des groupes de jonction et des groupes actifs. Les groupes actifs supplémentaires sont introduits par modification chimique des groupes déjà présents. Par exemple, les groupes de jonction dans les chaînes latérales peuvent être sulfonés et/ou carboxylés pour donner des résines actives ayant une capacité accrue.

Ces résines échangeuses d'ions présentent des propriétés accrues, notamment en ce qui concerne la résistance à la dégradation par l'absorption d'eau durant l'emploi. Cela est bien entendu important pour l'usage auquel ces résines sont destinées, celles-ci trouvant toutefois une application particulière sous forme de films utilisés comme membranes à perméabilité sélective dans les cellules à électrolyse.

Ces membranes peuvent être fabriquées à partir de particules de résines. De préférence, on fabrique un film polymère d'hydrocarbure perhalogéné contenant du fluor, ce film étant ensuite soumis au procédé de l'invention, afin d'obtenir une résine selon l'invention se présentant sous la forme d'une membrane.

La résine échangeuse de cations peut être utilisée pour la fabrication d'une membrane à perméabilité sélective convenant pour l'emploi dans des cellules d'électrolyse, cette membrane comprenant une résine présentant des propriétés échangeuses de cations; ladite résine est fabriquée par irradiation produisant un greffage des groupes vinyliques de jonction, comme précédemment défini, sur un substrat comprenant un polymère d'hydrocarbure perhalogéné contenant du fluor et, concurremment, en formant des copolymères de groupes vinyliques et de groupes actifs, comme précédemment définis, de manière à obtenir une résine ayant une structure moléculaire comprenant un substrat polymère d'hydrocarbure perhalogéné contenant du fluor, avec des chaînes latérales desdits copolymères, lesdites chaînes latérales comprenant au moins un groupe actif provenant d'acides dicarboxyliques non saturés ou de leurs dérivés, et au moins un groupe vinylique, lesdits groupes actifs et groupes vinyliques étant dans un rapport molaire se situant dans l'intervalle de 1:1 à 1:20.

De préférence, lesdits groupes actifs et groupes vinyliques sont présents dans les chaînes latérales dans un rapport molaire se situant dans l'intervalle de 1:1 à 1:3.

Les membranes peuvent être fabriquées par formage d'un film, suivant tout processus connu approprié de formage d'un film, par exemple par compression, à partir des particules de la résine échangeuse de cations; ou encore, et de préférence, le matériau du substrat polymère d'hydrocarbure perhalogéné contenant du fluor est tout d'abord fabriqué sous la forme d'un film. Ce film est ensuite soumis au processus de greffage qui le rend approprié pour son emploi comme membrane dans une cellule d'électrolyse.

De telles membranes présentent une plus faible absorption d'eau et une résistance à la dégradation plus élevée que les membranes traditionnelles de caractéristiques d'emploi similaires.

Les membranes peuvent également être avantageusement utilisées dans d'autres systèmes électrochimiques, par exemple comme séparateurs et/ou comme électrolytes solides dans des batteries, des cellules à combustible et des cellules d'électrolyse.

L'invention sera maintenant décrite en se référant aux exemples non limitatifs ci-après, dans lesquels toutes les capacités d'échange d'ions sont celles relatives à des conditions fortement alcalines, à

savoir résultant des deux groupes acides carboxyliques agissant comme sites d'échange.

Exemple 1

Dans un récipient réactionnel muni de moyens d'agitation, de moyens de chauffage, d'orifices d'amenée et de sortie de gaz, ainsi que de moyens de condensation, 100 g de poudre, distribuée dans le commerce sous la désignation KEL-F (marque déposée pour l'homopolymère de chlorotrifluoroéthylène), exempte d'additifs, et d'une granulométrie d'environ + 150 mesh (0,105 mm), sont mis en suspension dans du monochlorobenzène (300 ml) contenant par ailleurs 10,0 g (0,096 mol) de styrène et 9,4 g (0,096 mol) d'anhydride maléique. La suspension obtenue est soumise à une irradiation γ . Avant et durant cette irradiation γ , on envoie un courant d'azote gazeux dans le contenu du récipient. Les produits contenus dans le récipient sont chauffés à 52,5°C sous agitation continue, et soumis à une irradiation γ pendant une durée totale de 4,5 h, à un taux d'irradiation de 250 krad/h. Le mélange reçoit une dose totale d'irradiation de 1125 krad, puis on interrompt l'irradiation, le chauffage et l'agitation. La poudre de résine greffée est ensuite transférée quantitativement dans une colonne de lavage où elle est lavée jusqu'à ce qu'elle soit exempte de monomères n'ayant pas réagi, de solvant et de sous-produits indésirables. Finalement, la résine est amenée sous forme acide et séchée dans une étuve à vide à 60°C.

Le greffage en pourcentage, lequel est calculé en exprimant l'augmentation de poids de la résine en pourcentage du poids de résine greffée produite, est de 2,25%. La capacité d'échange d'ions est déterminée par titration comme égale à 0,18 mEq/g (milliéquivalents par gramme). En admettant des proportions équimolaires pour les groupes dérivés du styrène et des monomères d'anhydride maléique dans les chaînes latérales polymères greffées sur la structure constitutive du KEL-F, la capacité d'échange d'ions théorique d'une résine à 2,25% de greffage serait de 0,20 mEq/g. L'examen du spectre infrarouge du produit révèle la présence d'acide dicarboxylique et de styrène dans la structure moléculaire de la résine.

Exemples 2 à 5

Des copolymères de styrène/anhydride maléique greffés sur du KEL-F en poudre, conformément à l'invention, sont préparés suivant la méthode décrite dans l'exemple 1, excepté qu'on utilise des concentrations différentes en monomère total (tout en maintenant constants les rapports molaires des monomères), afin d'obtenir diverses valeurs de greffage fournissant diverses capacités d'échange de la résine greffée, comme représenté au tableau 1.

Tableau 1

Exemple	2	3	4	5
Concentration en monomères dans le monochlorobenzène				
Styrène (g/l)	21,0	53,3	126,6	286,6
Anhydride maléique (g/l)	19,7	50,7	120,0	266,6
Pourcentage de greffage (%)	1,25	3,12	5,06	8,01
Capacité d'échange d'ions théorique (mEq/g)	0,11	0,28	0,44	0,67
Capacité d'échange d'ions mesurée (mEq/g)	0,09	non déterminée	0,40	non déterminée

L'analyse aux infrarouges confirme la présence de l'acide dicarboxylique et du styrène dans la structure moléculaire des produits greffés de résine.

Exemples 6 à 8

Ces exemples illustrent les produits selon l'invention présentant un substrat polymère d'hydrocarbure contenant du fluor, différent des substrats décrits dans les exemples 1 à 5. Dans ces exemples, le styrène et l'anhydride maléique sont copolymérisés par greffage conformément au procédé de l'invention, selon les conditions décrites

dans l'exemple 1, sur du Fluon en poudre, composé qui est un homopolymère de tétrafluoroéthylène (le Fluon est une marque déposée par Imperial Chemical Industries Ltd.). Les pourcentages de greffage et les capacités d'échange d'ions des résines sous leur forme acide, obtenus en utilisant diverses concentrations en monomère, sont indiqués au tableau 2.

Tableau 2

Exemple	6	7	8
Concentration en monomères dans le monochlorobenzène			
Styrène (g/l)	21,0	33,7	143,3
Anhydride maléique (g/l)	19,7	31,7	135,0
Pourcentage de greffage (%)	0,75	1,22	3,12
Capacité d'échange d'ions théorique (mEq/g)	0,06	0,11	0,28
Capacité d'échange d'ions mesurée (mEq/g)	non déterminée	0,08	non déterminée

L'analyse aux infrarouges confirme la présence de l'acide dicarboxylique et du styrène dans la structure moléculaire des produits greffés de résine.

Exemples 9 à 12

Le traitement d'échantillons de produits obtenus dans certains des exemples précédents, par un processus connu de substitution des groupes sulfonates dans les groupes du styrène, fournit des résines sulfonées ayant les capacités d'échange d'ions indiquées au tableau 3.

Tableau 3

Exemple N°	Produit sulfoné de l'exemple	Capacité d'échange d'ions (mEq/g)	
		Théorique	Mesurée
9	1	0,31	0,26
10	2	0,17	0,13
11	4	0,64	0,52
12	7	0,17	0,13

Les capacités d'échange d'ions de ces résines sulfonées sont toutes supérieures à celles de leurs analogues non sulfonées.

Exemples 13 à 18

Ces exemples illustrent l'application du procédé de l'invention à la copolymérisation par greffage du styrène et de l'anhydride maléique, sur des films de matériaux polymères d'hydrocarbures contenant du fluor, de manière à obtenir les produits de l'invention sous une forme les rendant appropriés à l'emploi comme membranes à perméabilité sélective dans des cellules d'électrolyse.

Le mélange de monomères dissous dans le toluène aux concentrations indiquées au tableau 4, en présence de films de divers polymères contenant du fluor, est soumis à une dose totale d'irradiation γ de 1000 krad pendant 4 h. 300 ml de solution de monomère sont utilisés pour traiter 10 g de film. Les films greffés sont lavés de manière à éliminer tous monomères résiduels, solvants et sous-produits, puis amenés sous la forme acide. Les capacités d'échange d'ions des films ainsi produits sont indiquées au tableau 4.

(Tableau en tête de la colonne suivante)

Les films de Nafion 110 et de Nafion 390, lesquels sont des membranes à perméabilité sélective de type connu et qui sont utilisés comme substrats, présentent des capacités d'échange d'ions respectivement de 0,79 et de 0,60 mEq/g. Dans tous les cas, l'addition d'autres chaînes latérales actives, par copolymérisation par greffage avec des monomères de styrène et d'anhydride maléique, améliore les capacités d'échange d'ions des films Nafion utilisés.

Tableau 4

Exemple N°	13	14	15	16	17	18
Matériau du film formant le substrat	PTFE*	KEL-F	Nafion 110		Nafion 390	
Concentration en monomères dans le toluène						
Styrène (g/l)	36,7	36,7	36,7	90,0	36,7	90,0
Anhydride maléique (g/l)	35,0	35,0	35,0	85,0	35,0	85,0
Pourcentage de greffage (%)	1,10	1,75	2,50	4,80	1,60	4,10
Capacité d'échange d'ions théorique (mEq/g)	0,09	0,16	1,02	1,22	0,75	0,97

* PTFE = poly(tétrafluoroéthylène).

Exemples 19 à 24

Des échantillons de films greffés préparés dans les exemples 13 à 18 sont sulfonés, ce qui permet d'accroître encore leurs capacités d'échange d'ions, comme indiqué au tableau 5.

Tableau 5

Exemple N°	Produit sulfoné de l'exemple	Capacité d'échange d'ions (mEq/g)	
		Théorique	Mesurée
19	13	0,15	0,11
20	14	0,25	0,19
21	15	1,13	1,05
22	16	1,43	1,31
23	17	0,82	0,78
24	18	1,15	1,01

Exemple 25

100 g de poudre KEL-F semblable à celle utilisée dans l'exemple 1 sont mis en suspension dans 300 ml d'une solution d'anhydride maléique et de tétrafluoroéthylène dans le toluène. La solution contient 0,7 g/kg d'anhydride maléique et 0,7 g/kg de tétrafluoroéthylène.

La suspension est congelée en immergeant dans l'azote liquide le récipient qui la contient. Elle est ensuite dégazée, puis on la ramène à la température ambiante. Le processus de dégazage est répété trois fois, puis le récipient est scellé.

La solution contenue dans le récipient scellé est chauffée à 70° C et maintenue à cette température pendant 24 h. Le récipient et son contenu sont soumis à une irradiation γ pendant une durée totale de 50 h à un taux d'irradiation de 100 krad/h.

Après irradiation, le récipient est de nouveau immergé dans l'azote liquide, précaution indispensable avec le tétrafluoroéthylène, afin de congeler la suspension avant que le récipient soit ouvert. La poudre est lavée afin de la débarrasser des monomères n'ayant pas réagi et de l'homopolymère non greffé. On constate qu'il se produit un greffage à 20%. La poudre est comprimée de manière à former une membrane qui est ensuite hydrolysée. La capacité d'échange d'ions de la membrane hydrolysée est déterminée et trouvée égale à 0,64 mEq/g. D'après le pourcentage de greffage et la capacité d'échange d'ions, on calcule le rapport molaire des groupes actifs aux groupes vinyliques dans les chaînes latérales greffées sur le substrat KEL-F, ce rapport molaire s'élevant approximativement à 1:3.

Exemple 26

Cet exemple met en évidence l'avantage que présente l'utilisation d'un solvant de gonflement.

4 g de poudre KEL-F similaire à celle utilisée dans l'exemple 1 sont immergés dans du xylène chaud. La poudre gonfle et absorbe une quantité de xylène égale à environ 7% de son propre poids. On

élimine l'excès de xylène. Un mélange équimolaire de styrène et d'anhydride maléique est ajouté à la poudre gonflée. Après 12 h, la phase liquide en excès est séparée par décantation, puis la poudre gonflée renfermant les monomères absorbés est irradiée sous azote à un taux d'irradiation de 80 krad/h pendant 24 h.

Après élimination de tout homopolymère formé et de tous les monomères n'ayant pas réagi, la poudre est hydrolysée.

On détermine la capacité d'échange d'ions de la résine, que l'on trouve égale à 1,1 mEq/g.

Une partie de la résine est comprimée en un film, puis hydrolysée pendant une nuit dans une solution d'hydroxyde de sodium à 30% (en poids). Le film est ensuite placé dans une petite cellule électrolytique munie d'une enveloppe et comportant des électrodes au platine. Le compartiment anodique de la cellule est rempli d'une saumure concentrée de chlorure de sodium, cependant que le compartiment cathodique est rempli d'une solution d'hydroxyde de sodium à 30% (en poids). L'électrolyse effectuée à 90° C et avec une densité de courant de 1,6 kA/m² permet d'obtenir du chlore à l'anode et de l'hydrogène et de l'hydroxyde de sodium à la cathode.

Exemple 27

Un morceau de film formé d'un copolymère de tétrafluoroéthylène et d'hexafluoropropylène (FEP) (d'une épaisseur de 250 µ,

2,8 g) est imprégné d'une solution d'anhydride maléique (20 g), de styrène (250 g) et de tétrachlorure de carbone (250 g) avec de l'hydroquinone (2,0 g). Le mélange est chauffé à 60° C pendant 4 h, puis irradié à température ambiante pendant 10 h à un taux d'irradiation de 100 krad/h. Après irradiation, les produits sont maintenus à 60° C pendant encore 6 h, tout en agitant vigoureusement. Le film est ensuite retiré et lavé jusqu'à ce qu'il soit exempt de monomères n'ayant pas réagi et de copolymères, puis séché jusqu'à poids constant. A partir de l'augmentation de poids, on calcule que le greffage obtenu est de 12%.

Le film FEP traité est hydrolysé dans une solution d'hydroxyde de sodium à 30% (en poids), à 90° C pendant 60 h, puis on détermine la capacité d'échange d'ions, que l'on trouve égale à 0,85 mEq/g; à partir de cette valeur, on calcule le rapport molaire des groupes dérivés de l'anhydride maléique et du styrène, rapport que l'on trouve égal à 2:3.

Le film est soumis à un essai dans une petite cellule électrolytique, de la manière décrite dans l'exemple 26. Le rendement en courant, déterminé par mesure du chlore dégagé, a été trouvé égal à 76% (poids de chlore dégagé exprimé en pourcentage du poids théorique de chlore équivalant au courant traversant la cellule), ce qui est avantageux, comparativement au rendement obtenu, égal à 50%, en utilisant une membrane Nafion dans les mêmes conditions.

THIS PAGE BLANK (USPTO)